

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001306

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
H01G 9/058
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-162117

(71)Applicant : SUMITOMO DUREZ CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1998

(72)Inventor : SASAKI TATSURO
MATSUO YOSHIHIRO

(54) NITROGEN-CONTAINING CARBON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily control the nitrogen content of a nitrogen-contg. carbon material by carbonizing a nitrogen-contg. thermosetting resin after hardening.

SOLUTION: A nitrogen-contg. thermosetting resin such as melamine resin, urea resin, aniline resin, bismaleimide resin or benzoxazine resin is blended with a nitrogen-free carbon precursor and/or a nitrogen-free carbon material such as pitch, coke, cellulose, PVC resin, wood, sugar, furan resin, cellulose acetate, epoxy resin, butadiene rubber or phenolic resin and the blend is hardened and carbonized in an atmosphere of an inert gas or CO to obtain the objective nitrogen-contg. carbon material having 1-50 wt.% nitrogen content. The nitrogen-contg. carbon material having an arbitrary nitrogen content is easily prepd. in high yield without using a special apparatus. The nitrogen content of the nitrogen-contg. carbon material can be controlled in accordance with carbonization temp. and time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

No. 3

(19) 日本特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-1306
(P2000-1306A)
(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl.	国際配号	FI
C01B 31/02	101	C01B 31/02
H01G 9/058		4G046
H01M 4/02		D 5H003
H01M 4/02		4F58
H01M 4/02		5H014
H01G 9/00		10/40
H01G 9/00		Z 5H029
H01G 9/00		301A

(21) 出願番号	特 平 10-16217	(71) 出願人	000183277
(22) 出願日	平成10年6月10日(1998.6.10)	住友デュレックス株式会社	
		東京都品川区東品川2丁目5番8号	
		佐々木 健朗	
		東京都品川区東品川2丁目5番8号	
		デュレックス株式会社	
		松尾 芳大	
		東京都品川区東品川2丁目5番8号	
		デュレックス株式会社	

(54) 発明の名称 炭素含有炭素材

(57) 【要約】
【課題】 簡便に生産でき、炭素含有量を容易に制御でき、電解用電極、コンデンサー用電極、活性炭、リチウムイオン二次電池負極等に用いるのに好適な炭素含有炭素材を提供すること。
【解決手段】 炭素含有熱硬化性樹脂を炭化、炭化して得られることを特徴とする炭素含有炭素材であり、その炭素含有量は炭素含有熱硬化性樹脂と炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合にて、あるいは炭化処理温度及び時間にて制御することである。

【0004】 炭素含有熱硬化性樹脂を炭化、炭化して得られることを特徴とする炭素含有炭素材であり、その炭素含有量は炭素含有熱硬化性樹脂と炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合にて、あるいは炭化処理温度及び時間にて制御することである。

【特許請求の範囲】
【請求項1】 炭素含有熱硬化性樹脂を炭化、炭化して得られることを特徴とする炭素含有炭素材。
【請求項2】 炭素含有炭素材の炭素含有量を炭素含有熱硬化性樹脂と炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合にて制御することを特徴とする請求項1記載の炭素含有炭素材。
【請求項3】 炭素含有炭素材の炭素含有量を炭化処理温度及び時間にて制御することを特徴とする請求項1記載の炭素含有炭素材。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は炭素含有炭素材に関する。簡便に生産でき、炭素含有量を容易に制御でき、コンデンサー用電極、活性炭、リチウムイオン二次電池負極等に用いるのに好適な炭素含有炭素材に関する。

【0002】
【従来の技術】 電解用電極、コンデンサー用電極材、活性炭、リチウムイオン二次電池負極用の炭素材は、椰子殻、石炭コークス、石灰又は石油ピッチ、フラン樹脂、フェノール樹脂等を原料とし炭化処理した炭素材が使用されている。近年、炭素含有炭素材が熱安定性、電気化学的活性の点より電解用電極、コンデンサー用電極、活性炭、リチウムイオン二次電池負極用の炭素材として注目され検討が盛んに行われている。検討されている炭素含有炭素材の調製法としては化学気相蒸着や物理気相蒸着が主要な例として挙げられる。これらの方法は気体原料、あるいは固体と気体原料を用い生成される。しかしながら、この方法では気体原料を取り扱うため、設備安全面を含め簡便に調製しにくく、原料によっては有毒ガスを発生させる場合がある。また、炭素含有熱可塑性樹脂を炭化して炭素含有炭素材を得る方法も検討されているが、収率が低い、変性し難い、高価である等の問題がある。

【0004】
【発明が解決しようとする課題】 本発明は炭素含有炭素材に関する。簡便に生産でき、炭素含有量を容易に制御でき、電解用電極、コンデンサー用電極、活性炭、リチウムイオン二次電池負極等に用いるのに好適な炭素含有炭素材を提供することを目指す。

【0005】
【問題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、炭素含有熱硬化性樹脂を炭化、炭化処理することにより、特殊な設備を用いずに簡便に炭素含有炭素材を得ることができるとを見出した。更に、炭素含有炭素材を得る炭素前駆体及び又は炭素材との配合、あるいは炭化処理温度及び時間により炭素含有量を制御出来ることを見出した。即ち、本発明は、炭素含有熱硬化性樹脂を炭化、炭化処

理して得られる炭素材であり、炭素含有量と炭素含有率と炭素含有炭素材との配合及び炭化処理温度及び時間にて制御することを特徴とする炭素含有炭素材を要旨とするものである。

【0006】 本発明で使用する炭素含有熱硬化性樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、アミン樹脂、ビスマレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、メラミン、尿素等の炭素含有モノマーで変性したフェノール樹脂等であり、これらを単独あるいは2種以上を併用して使用し、特にこれらに限定されるものではない。本発明の炭素含有炭素材の炭素含有率は限定されるものではないが、好ましくは1〜50%である。炭素含有率が1%未満では炭素含有率にほとんどよらずに炭素が現れにくい。50%を超えるものは製造が困難であり、これ以上の特性変化も少なくない。本発明で使用する炭素含有炭素材としてビッチ、コークス、セルロース、塩化ビニル樹脂、木材、砂糖、フラン樹脂、酢酸繊維素、エポキシ樹脂、ブタジエンゴム、フェノール樹脂等の炭素前駆体とこれら炭素前駆体より生成した炭素材であり、これらを単独あるいは2種以上を併用して使用しても良く、特にこれらに限定されるものではない。又、これら炭素前駆体及び又は炭素材との配合は、粉砕、ローラー、ニーダー、二機等の物理的混合や、化合物生成、複合炭化による化合物生成等の化学的混合等であるが、これらに限定されるものではない。

【0007】 また、本発明では、炭化処理温度及び時間によっても炭素含有量を制御することができる。所望の炭素含有量及び炭素含有熱硬化性樹脂の種類により炭化処理温度、時間を選ぶことができる。また、炭化処理時の雰囲気は炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、又は一酸化炭素雰囲気下等であるが、特に限定されるものではない。本発明における炭素含有熱硬化性樹脂の炭化は炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合における炭化による化合物生成を伴う炭化がポイントとなり、熱硬化性樹脂の種類により種々の炭化法があるが、例えば、フェノール系樹脂の場合、通常の熱炭化や炭化、エポキシ炭化、インシアネート炭化等が用いられる。この炭化時、炭化剤として炭素含有物のインシアネート、ヘキサメチレンジオキシド、エポキシ炭化時のアミン系炭化促進剤を用いても差し支えない。エポキシ系樹脂の場合、イミダゾール、酸無水物、フェノール樹脂等の炭化剤にて炭化させる。この時、炭化促進剤等を用いてよりよい。ウレタン系樹脂の場合、炭化剤として三級アミンや水、フェノール樹脂等を用いて炭化は通常にて炭化させる。炭素含有炭素材の製造時、炭化や炭化時に炭素含有熱可塑性樹脂や金属、あるいは炭素材料となり得る材料等が変性したり、固料、溶剤、帯電防止剤、酸化防止剤等、他の重合体を添

加しても差し支えない。

【0007】 また、本発明では、炭化処理温度及び時間によっても炭素含有量を制御することができる。所望の炭素含有量及び炭素含有熱硬化性樹脂の種類により炭化処理温度、時間を選ぶことができる。また、炭化処理時の雰囲気は炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、又は一酸化炭素雰囲気下等であるが、特に限定されるものではない。本発明における炭素含有熱硬化性樹脂の炭化は炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合における炭化による化合物生成を伴う炭化がポイントとなり、熱硬化性樹脂の種類により種々の炭化法があるが、例えば、フェノール系樹脂の場合、通常の熱炭化や炭化、エポキシ炭化、インシアネート炭化等が用いられる。この炭化時、炭化剤として炭素含有物のインシアネート、ヘキサメチレンジオキシド、エポキシ炭化時のアミン系炭化促進剤を用いても差し支えない。エポキシ系樹脂の場合、イミダゾール、酸無水物、フェノール樹脂等の炭化剤にて炭化させる。この時、炭化促進剤等を用いてよりよい。ウレタン系樹脂の場合、炭化剤として三級アミンや水、フェノール樹脂等を用いて炭化は通常にて炭化させる。炭素含有炭素材の製造時、炭化や炭化時に炭素含有熱可塑性樹脂や金属、あるいは炭素材料となり得る材料等が変性したり、固料、溶剤、帯電防止剤、酸化防止剤等、他の重合体を添

加しても差し支えない。

【0007】 また、本発明では、炭化処理温度及び時間によっても炭素含有量を制御することができる。所望の炭素含有量及び炭素含有熱硬化性樹脂の種類により炭化処理温度、時間を選ぶことができる。また、炭化処理時の雰囲気は炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、又は一酸化炭素雰囲気下等であるが、特に限定されるものではない。本発明における炭素含有熱硬化性樹脂の炭化は炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合における炭化による化合物生成を伴う炭化がポイントとなり、熱硬化性樹脂の種類により種々の炭化法があるが、例えば、フェノール系樹脂の場合、通常の熱炭化や炭化、エポキシ炭化、インシアネート炭化等が用いられる。この炭化時、炭化剤として炭素含有物のインシアネート、ヘキサメチレンジオキシド、エポキシ炭化時のアミン系炭化促進剤を用いても差し支えない。エポキシ系樹脂の場合、イミダゾール、酸無水物、フェノール樹脂等の炭化剤にて炭化させる。この時、炭化促進剤等を用いてよりよい。ウレタン系樹脂の場合、炭化剤として三級アミンや水、フェノール樹脂等を用いて炭化は通常にて炭化させる。炭素含有炭素材の製造時、炭化や炭化時に炭素含有熱可塑性樹脂や金属、あるいは炭素材料となり得る材料等が変性したり、固料、溶剤、帯電防止剤、酸化防止剤等、他の重合体を添

加しても差し支えない。

【0007】 また、本発明では、炭化処理温度及び時間によっても炭素含有量を制御することができる。所望の炭素含有量及び炭素含有熱硬化性樹脂の種類により炭化処理温度、時間を選ぶことができる。また、炭化処理時の雰囲気は炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、又は一酸化炭素雰囲気下等であるが、特に限定されるものではない。本発明における炭素含有熱硬化性樹脂の炭化は炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合における炭化による化合物生成を伴う炭化がポイントとなり、熱硬化性樹脂の種類により種々の炭化法があるが、例えば、フェノール系樹脂の場合、通常の熱炭化や炭化、エポキシ炭化、インシアネート炭化等が用いられる。この炭化時、炭化剤として炭素含有物のインシアネート、ヘキサメチレンジオキシド、エポキシ炭化時のアミン系炭化促進剤を用いても差し支えない。エポキシ系樹脂の場合、イミダゾール、酸無水物、フェノール樹脂等の炭化剤にて炭化させる。この時、炭化促進剤等を用いてよりよい。ウレタン系樹脂の場合、炭化剤として三級アミンや水、フェノール樹脂等を用いて炭化は通常にて炭化させる。炭素含有炭素材の製造時、炭化や炭化時に炭素含有熱可塑性樹脂や金属、あるいは炭素材料となり得る材料等が変性したり、固料、溶剤、帯電防止剤、酸化防止剤等、他の重合体を添

加しても差し支えない。

【0007】 また、本発明では、炭化処理温度及び時間によっても炭素含有量を制御することができる。所望の炭素含有量及び炭素含有熱硬化性樹脂の種類により炭化処理温度、時間を選ぶことができる。また、炭化処理時の雰囲気は炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、又は一酸化炭素雰囲気下等であるが、特に限定されるものではない。本発明における炭素含有熱硬化性樹脂の炭化は炭素を含まない炭素前駆体及び又は炭素材との配合における炭化による化合物生成を伴う炭化がポイントとなり、熱硬化性樹脂の種類により種々の炭化法があるが、例えば、フェノール系樹脂の場合、通常の熱炭化や炭化、エポキシ炭化、インシアネート炭化等が用いられる。この炭化時、炭化剤として炭素含有物のインシアネート、ヘキサメチレンジオキシド、エポキシ炭化時のアミン系炭化促進剤を用いても差し支えない。エポキシ系樹脂の場合、イミダゾール、酸無水物、フェノール樹脂等の炭化剤にて炭化させる。この時、炭化促進剤等を用いてよりよい。ウレタン系樹脂の場合、炭化剤として三級アミンや水、フェノール樹脂等を用いて炭化は通常にて炭化させる。炭素含有炭素材の製造時、炭化や炭化時に炭素含有熱可塑性樹脂や金属、あるいは炭素材料となり得る材料等が変性したり、固料、溶剤、帯電防止剤、酸化防止剤等、他の重合体を添

加しても差し支えない。

【0008】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。しかし、本発明は実施例により限定されるものではない。また、実施例、比較例で示される「部」及び「%」は全て「重量部」及び「重量%」とする。

【0009】【実施例1】アニリン樹脂100部を200℃で3時間硬化させた後、窒素ガス雰囲気下、昇温速度10℃/分で昇温し、1000℃到達後、3時間炭化を行い、窒素含有炭素材を得た。得られた窒素含有炭素材について収率及び窒素含有量を測定した。窒素含有量は元素分析にて算出した。

【実施例2】アニリン樹脂50部及びフェノール樹脂50部にした以外は実施例1と同様の方法により窒素含有炭素材を得た。

【実施例3】アニリン20部で変性されたフェノール樹脂を用いた以外は実施例1と同様の方法にて窒素含有炭素材を得た。

【0010】【実施例4】メラミン樹脂70部及びフェノール樹脂30部を配合し200℃にて10時間炭化させた後、窒素雰囲気下、昇温速度100℃/分で昇温し、1000℃到達後、10時間炭化を行い窒素含有炭素材を得た。

【実施例5】800℃到達後、10時間炭化させた以外は実施例3と同様の方法で窒素含有炭素材を得た。

【実施例6】メラミン30部変性されたフェノール樹脂を、実施例3と同様の方法で窒素含有炭素材を得た。

【0011】【実施例7】尿素樹脂50部及びアブラン樹脂50部を配合した後、50%パラトルエンホルム酸10部添加炭化し硬化させた。得られた炭化物をアルゴンガス雰囲気下、昇温速度20℃/分で昇温し、900℃到達後5時間炭化を行い窒素含有炭素材を得た。

【実施例8】メラミン樹脂75部、黒鉛25部を配合した以外は実施例1と同様の方法で窒素含有炭素材を得た。

【0012】【比較例1】市販のポリイミド100部を

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 C404 C809 C003 C010 40
SH003 A408 BA01 BA03 B802 BC01
BD00 BD01 BD03
SH014 A401 BB01 BB06 EE01 EE08
HH00 HH01 HH08
SH029 AJ01 AJ14 AL06 C102 C108 45
C128 EJ12 H100 H114

窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で昇温し、1000℃到達後3時間炭化を行った。

【比較例2】市販のナイロン6, 6100部を使用した。以外は比較例1と同様の方法で窒素含有炭素材を得た。【0013】以上の実施例1～6及び比較例1, 2により得られた窒素含有炭素材の評価結果を表1に示す。

表1 窒素含有炭素材の評価結果

	収率 (%)	窒素含有量 (%)
実施例1	34	5
実施例2	53	2
実施例3	49	2
実施例4	29	4
実施例5	35	10
実施例6	37	5
実施例7	32	5
実施例8	69	6
比較例1	14	3
比較例2	0.5	測定不可*

*十分な量の試料が得られない

表1から明らかなように、実施例で得られた窒素含有炭素材は顕微鏡に生産でき、窒素含有量も任意に制御することができ、比較例で得られた炭素材より収率よく得られる。

【0014】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明の窒素含有炭素材は、特殊な装置を用いることなく、任意の窒素含有量のものを簡単に調製することができ、収率も従来のものに比較して良好である。従って、電解用電極、コンデンサー用電極、活性炭、リチウムイオン電池負極用として好適である。